

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/078816 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 51/00, 21/336, 21/363, 29/786
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002495
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-041397 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関東電化工業株式会社 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 2 番 1 号 東京海上日動ビルディング新館 Tokyo (JP).

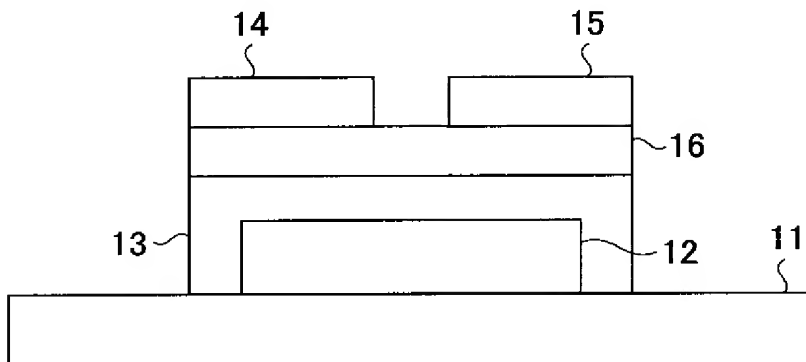
川市金井 4 2 5 番地 関東電化工業株式会社 新材料研究所内 Gunma (JP). 高原 (GAO, Yuan) [CN/JP]; 〒3770027 群馬県渋川市金井 4 2 5 番地 関東電化工業株式会社 新材料研究所内 Gunma (JP).

- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND ORGANIC THIN-FILM DEVICE

(54) 発明の名称: 有機薄膜トランジスタ及びその製造方法並びに有機薄膜デバイス



(57) Abstract: Disclosed are an organic thin-film transistor with improved carrier mobility, a method for manufacturing an organic thin-film transistor, and an organic thin-film device comprising an organic thin-film transistor. Specifically disclosed is an organic thin-film transistor which comprises an organic semiconductor layer containing a fluorinated acene compound represented by the following formula:  $C_{4n+2}F_{2n+4}$  wherein  $n$  is an integer not less than 2. The fluorinated acene compound may preferably be a tetradecafluoropentacene or a dodecafluoronaphthalene.

(57) 要約: より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタ、及び有機薄膜トランジスタの製造方法、並びに有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供する。有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、有機半導体層は、式  $C_{4n+2}F_{2n+4}$  で表され、 $n$  が 2 以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含む。フッ素化アセン化合物は、好ましくは、テトラデカフルオロペンタセン又はドデカフルオロナフタセンである。

WO 2005/078816 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 有機薄膜トランジスタ及びその製造方法並びに有機薄膜デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法並びに有機薄膜デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、半導体材料として有機化合物を利用する研究開発が活発に行なわれており、論理素子やスイッチング素子として多用されている薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor; TFT) の分野においても、従来のシリコンを主材料としたデバイスに代えて、有機化合物の材料を利用することを目的とする研究が注目されている。無機物のシリコンと比較して有機化合物を加工することは容易であるため、半導体材料として有機化合物を用いることによって低価格なデバイスを実現することができることが期待されている。また、有機化合物を用いた半導体デバイスに関しては、デバイスを100℃以下の温度で製造することが可能であるため、プラスチック基板を含む多種多様な基板を用いることができる。さらに、有機化合物の半導体材料は構造的に柔軟であるため、プラスチック基板及び有機化合物の半導体材料を組み合わせることで、フレキシブルなデバイスを実現できることが期待されている。

[0003] 代表的な有機TFTは、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体層、ソース電極、及びドレイン電極を有する。このような有機TFTにおいては、基板上にゲート電極及びゲート絶縁膜が設けられ、ゲート電極は、ゲート絶縁膜で覆われている。ゲート絶縁膜上には、有機半導体層が設けられ、有機半導体層上にソース電極及びドレイン電極が設けられている。また、ソース電極及びドレイン電極は、有機半導体層上にわずかな間隔で隣接している。ここで、ゲート電極に印加する電圧を変化させると、ソース電極及びドレイン電極間における有機半導体層の導電率が変化するため、ゲート電圧を調整することによって、ソース電極及びドレイン電極の間を流れる電流を制御することができる。

[0004] また、有機TFTに用いられる半導体材料として様々な有機化合物が提案されてい

る。例えば、銅フタロシアニン及びペンタセンなどのような低分子材料、 $\alpha$ -セキシチオフェンなどのようなオリゴマー材料、並びにポリアルキルチオフェンなどのようなポリマー材料が報告されている。

[0005] これらの材料の中で、ナフタセン及びペンタセンなどのようなアセン化合物は、優れた特性を有するp型の有機半導体材料として知られている。これらのアセン化合物は、広がった $\pi$ 電子系を有する平面分子の有機化合物である。そして、アセン化合物の複数の平面分子が、それら分子の分子軸が互いに平行であるように配向する薄膜を形成することができる。その結果、複数のアセン化合物の分子における $\pi$ 電子軌道が、分子平面に垂直な方向において互いに重なり合い、有機半導体材料におけるキャリアの移動度は、分子平面に垂直な方向で大きくなる。例えば、ナフタセンからなる有機半導体層を有するp型の有機TFTに関して、 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高い正孔移動度が報告されている(例えば、非特許文献1参照。)。また、ペンタセンからなる有機半導体層を有するp型の有機TFTに関しては、有機半導体の中で最も高い $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の正孔移動度が室温で得られている(例えば、非特許文献2参照。)。特に、ペンタセンからなる有機半導体層を有するp型の有機TFTの正孔移動度は、液晶ディスプレイで広く使用されているアモルファスシリコンにおける電子移動度と同程度以上である。

[0006] 一方、n型の有機半導体材料としては、これまでにフッ素化銅フタロシアニン、ナフタレンテトラカルボジイミド誘導体、及びペリレン誘導体などが知られている。しかしながら、アモルファスシリコンにおける電子移動度に匹敵する高い電子移動度を有するn型の有機TFTをこれらの材料を用いて得ることは困難である(例えば、非特許文献3、4及び5参照。)

[0007] このため、n型有機TFTに関しても、高い電子移動度を有する有機半導体材料が要求されている。高い電子移動度を有するn型の有機半導体材料を得るためには、高い正孔移動度を有するp型の有機半導体材料であるペンタセンと同様に、広がった $\pi$ 電子系を有する平面分子の有機化合物を得ることが要求される。

[0008] また、上述のように、このような広がった $\pi$ 電子系を有する平面分子からなる有機半導体の多くは、これら複数の平面分子の配向に依存して異なるキャリア移動度を有し

、これら平面分子の配向は、有機半導体の薄膜におけるキャリアの伝導に影響する。例えば、p型の有機半導体材料である $\pi$ 電子系を有するペンタセンについては、ペンタセンの $\pi$ 電子軌道が、分子平面に垂直な方向において互いに重なり合うように、ペンタセンを配向させることによって、ペンタセンからなるp型の有機半導体材料は分子の分子平面に垂直な方向で高い正孔移動度を有することが知られている。同様に、n型の有機半導体材料が、その有機半導体材料を構成する分子の分子平面に垂直な方向において高い電子移動度を有するためには、これら複数の平面分子における $\pi$ 電子軌道が、分子平面に垂直な方向において互いに重なり合うように、これらの平面分子を配向させることが好ましい。すなわち、n型有機TFTにおける電子移動度を改善するためには、有機TFTにおける活性層としてのn型の有機半導体材料は、好ましくは、p型の有機半導体材料であるペンタセンと同様の良好な結晶性及び有機半導体材料の分子の配向性を有する薄膜である。

非特許文献1:D. J. Gundlach et al. , Appl. Phys. Lett. , Vol. 80, pp. 2925–2927(2002)

非特許文献2:Y. Y. Lin et al. , IEEE Electron Device Letters, Vol. 18 , No. 12, pp. 606–608(1997)

非特許文献3:Z. Bao et al. , J. Am. Chem. Soc. , Vol. 120. pp. 207–208 (1998)

非特許文献4:H. E. Katz et al. , Nature, Vol. 404, pp. 478–480(2000)

非特許文献5:P. R. L. Malenfant et al. , Appl. Phys. Lett. , Vol. 80, pp. 2517–2519(2002)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタ、及び前記有機薄膜トランジスタの製造方法、並びに前記有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第一の態様は、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタである。

[0011] 本発明の第一の態様によれば、前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを提供することができる。

[0012] 本発明の第二の態様は、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、ゲート絶縁膜、及び有機半導体層からなる有機薄膜トランジスタであって、前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタである。

[0013] 本発明の第二の態様によれば、前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを提供することができる。

[0014] 本発明の第三の態様は、本発明の第一又は第二の態様に係る有機薄膜トランジスタにおいて、前記フッ素化アセン化合物の複数の分子は、前記分子の分子軸が互いに略平行であると共に前記分子の分子平面の法線方向が前記有機半導体層を流れる電流の方向と略一致するように配向されていることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。なお、前記分子の分子軸が互いに略平行であるとは、フッ素化アセン化合物の複数の分子の分子軸が互いに完全に平行である場合に加えて、フッ素化アセン化合物の複数の分子の分子軸が互いに実質的に平行であるとみなせる場合を含む。また、前記有機半導体層を流れる電流の方向と略一致するとは、フッ素化アセン化合物の複数の分子の分子平面の法線方向が、有機半導体層を流れる電流の方向と完全に一致する場合に加えて、フッ素化アセン化合物の複数の分子の分子平面の法線方向が、有機半導体層を流れる電流の方向と実質的に一致するとみなせる場合を含む。

[0015] 本発明の第三の態様によれば、前記フッ素化アセン化合物の複数の分子は、前記分子の分子軸が互いに略平行であると共に前記分子の分子平面の法線方向が前記有機半導体層を流れる電流の方向と略一致するように配向されているので、さらに高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを提供することができる。

- [0016] 本発明の第四の態様は、本発明の第一乃至第三の態様のいずれか一つに係る有機薄膜トランジスタにおいて、前記フッ素化アセン化合物は、テトラデカフルオロペンタセンであることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。
- [0017] 本発明の第四の態様によれば、前記フッ素化アセン化合物は、テトラデカフルオロペンタセンであるので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタをより確実に提供することができる。
- [0018] 本発明の第五の態様は、本発明の第一乃至第三の態様のいずれか一つに係る有機薄膜トランジスタにおいて、前記フッ素化アセン化合物は、ドデカフルオロナフタセンであることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。
- [0019] 本発明の第五の態様によれば、前記フッ素化アセン化合物は、ドデカフルオロナフタセンであるので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタをより確実に提供することができる。
- [0020] 本発明の第六の態様は、基板及び有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記有機半導体層は、前記基板の温度を30℃以上65℃以下に制御すると共にテトラデカフルオロペンタセンを前記基板上に真空蒸着させることによって形成されることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法である。
- [0021] 本発明の第六の態様によれば、前記有機半導体層は、前記基板の温度を30℃以上65℃以下に制御すると共にテトラデカフルオロペンタセンを前記基板上に真空蒸着させるので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができる。
- [0022] 本発明の第七の態様は、基板及び有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記有機半導体層は、前記基板の温度を24℃以上60℃以下に制御すると共にドデカフルオロナフタセンを前記基板上に真空蒸着させることによって形成されることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法である。
- [0023] 本発明の第七の態様によれば、前記有機半導体層は、前記基板の温度を24℃以上60℃以下に制御すると共にドデカフルオロナフタセンを前記基板上に真空蒸着させるので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができる。

- [0024] 本発明の第八の態様は、有機薄膜デバイスにおいて、本発明の第一乃至第五の態様のいずれか一つに係る有機薄膜トランジスタを含むことを特徴とする有機薄膜デバイスである。
- [0025] 本発明の第八の態様によれば、本発明の第一乃至第五の態様のいずれか一つに係る有機薄膜トランジスタを含むので、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供することができる。
- [0026] 本発明の第九の態様は、本発明の第八の態様に係る有機薄膜デバイスにおいて、n型薄膜トランジスタを構成する前記有機薄膜トランジスタとp型薄膜トランジスタとを有することを特徴とする有機薄膜デバイスである。
- [0027] 本発明の第九の態様によれば、n型薄膜トランジスタを構成する前記有機薄膜トランジスタとp型薄膜トランジスタとを有するので、より高いキャリア移動度を有するn型の有機薄膜トランジスタ、及びp型薄膜トランジスタを含む様々な有機薄膜デバイスを提供することができる。
- [0028] 本発明の第十の態様は、本発明の第九の態様に係る有機薄膜デバイスにおいて、前記p型薄膜トランジスタは、ペンタセンを含む有機半導体層を有することを特徴とする有機薄膜デバイスである。
- [0029] 本発明の第十の態様によれば、前記p型薄膜トランジスタは、ペンタセンを含む有機半導体層を有するので、より高いキャリア移動度を有するn型の有機薄膜トランジスタ、及び高いキャリア移動度を有するp型薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供することができる。

## 発明の効果

- [0030] 本発明によれば、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタ、及び前記有機薄膜トランジスタの製造方法、並びに前記有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0031] [図1]本発明における有機薄膜トランジスタの一つの態様を説明する断面図である。  
[図2]実施例1におけるテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層のX線回折パターンを示す図である。



[図3]実施例1におけるテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTの電気特性を示す図である。

### 符号の説明

- [0032] 11 基板  
 12 ゲート電極  
 13 ゲート絶縁膜  
 14 ソース電極  
 15 ドレイン電極  
 16 有機半導体層

### 発明を実施するための最良の形態

[0033] 次に、本発明の実施の形態を図面と共に説明する。

[0034] まず、本発明による有機薄膜トランジスタについて説明する。本発明による有機薄膜トランジスタは、有機半導体層を有する。その有機半導体層は、フッ素化アセン化合物を含む。ここで、フッ素化アセン化合物は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表される化合物であり、 $n$ は2以上の整数である。すなわち、フッ素化アセン化合物は、アセン化合物の全ての水素原子がフッ素原子で置換された化合物である。ここで、アセン化合物は、2個以上のベンゼン環が一直線状に縮合した炭化水素化合物を表す。フッ素化アセン化合物の具体例としては、オクタフルオロナフタレン( $n=2$ 、 $C_{10}F_8$ )、デカフルオロアントラセン( $n=3$ 、 $C_{14}F_{10}$ )、ドデカフルオロナフタセン( $n=4$ 、 $C_{18}F_{12}$ )、テトラデカフルオロペンタセン( $n=5$ 、 $C_{22}F_{14}$ )、ヘキサデカフルオロヘキサセン( $n=6$ 、 $C_{26}F_{16}$ )、及びオクタデカフルオロヘプタセン( $n=7$ 、 $C_{30}F_{18}$ )などが挙げられる。 $n$ は、好ましくは10以下である。

[0035] このようなフッ素化アセン化合物は、広がった $\pi$ 電子系を有する平面分子の有機化合物である。このように、フッ素化アセン化合物は、広がった $\pi$ 電子系を有する平面分子であるため、フッ素化アセン化合物の複数の分子における $\pi$ 電子軌道が、互いに重なり合うことにより、これら複数の分子間におけるキャリアの移動度を向上させることができる。特に、フッ素化アセン化合物の複数の分子における分子軸(分子平面の長軸、短軸、及び法線方向の軸)が、互いに略平行であるように、すなわち、フッ素

化アセン化合物の複数の分子の分子平面が略平行に重なり合うように、フッ素化アセン化合物の複数の分子が配向すると、フッ素化アセン化合物の複数の分子における $\pi$ 電子軌道の重なりを大きくすることができる。その結果、フッ素化アセン化合物の複数の分子間におけるキャリアの移動度をより向上させることができる。なお、特許請求の範囲及び明細書中における「略平行」の用語は、完全に平行であることに加えて、実質的に平行であるとみなせることを含む。

[0036] また、フッ素化アセン化合物の複数の分子における分子軸を略一致させると共にフッ素化アセン化合物の分子の分子平面に対する法線方向（分子平面に垂直な方向）を有機半導体層に流れる電流の方向と略一致させるように、フッ素化アセン化合物の複数の分子を配向させると、有機半導体層を流れるキャリアの移動度をさらに向上させることができる。例えば、フッ素化アセン化合物の分子の分子平面を、互いに略平行にすると共に、フッ素化アセン化合物の分子の長軸方向を、有機薄膜トランジスタの基板の表面に対して略垂直な方向に向けるように、フッ素化アセン化合物の複数の分子を配向させると、これら複数の分子における $\pi$ 電子軌道が、基板の表面に略平行な方向に沿って重なり合い、有機半導体層に誘起されたキャリアは、基板の表面と略平行な方向に沿って比較的容易に移動することができる。なお、特許請求の範囲及び明細書中における「略一致」の用語は、完全に一致することに加えて、実質的に一致するとみなせることを含む。

[0037] このようにして、本発明によれば、高いキャリア移動度（電界効果移動度）を有する有機薄膜トランジスタを提供することが可能となる。

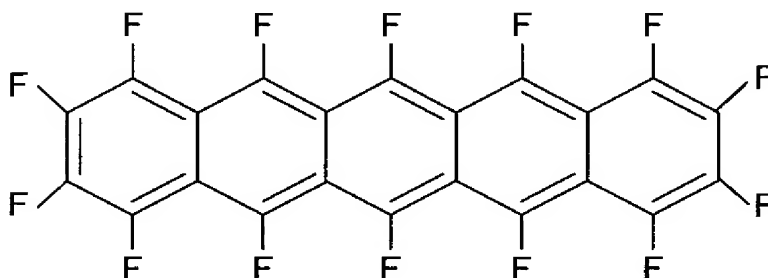
[0038] さらに、フッ素化アセン化合物においては、アセン化合物の水素原子が、水素原子より高い電気陰性度を有するフッ素原子で置換されているため、フッ素化アセン化合物の $\pi$ 電子密度は、フッ素原子の電子吸引力によって、アセン化合物の $\pi$ 電子密度より減少している。このため、フッ素化アセン化合物は、アセン化合物よりも高い電子受容性を有し、電子伝導性を有する。すなわち、フッ素化アセン化合物を移動するキャリアは、電子であり、フッ素化アセン化合物は、n型の有機半導体材料として好適に用いられる。よって、フッ素化アセン化合物は、大きな電子移動度を有することができ、フッ素化アセン化合物を有機半導体層の材料として用いることで、高い電子移動度

を有するn型の有機薄膜トランジスタを提供することができる。

[0039] 具体的には、例えば、フッ素化アセン化合物としてのテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタは、n型の有機薄膜トランジスタであり、 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度及び $10^4$ 以上の有機半導体を流れる電流（ソース電極及びドレイン電極間を流れる電流）のオン／オフ比を示す。すなわち、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタは、ナフタセン及びペンタセンのようなアセン化合物からなる有機半導体層を有するp型の薄膜トランジスタと同程度以上の高いキャリア移動度を有するn型の有機薄膜デバイスになり得る。

[0040] ここで、上記のフッ素化アセン化合物は、好ましくは、テトラデカフルオロペンタセン ( $\text{C}_{22}\text{F}_{14}$ ) である。すなわち、フッ素化アセン化合物は、式

[0041] [化1]



で表される化合物であり、この化合物は、式  $\text{C}_{4n+2}\text{F}_{2n+4}$  で表される化合物において  $n=5$  の化合物である。上記のフッ素化アセン化合物が、テトラデカフルオロペンタセンであることにより、高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタをより確実に提供することができる。

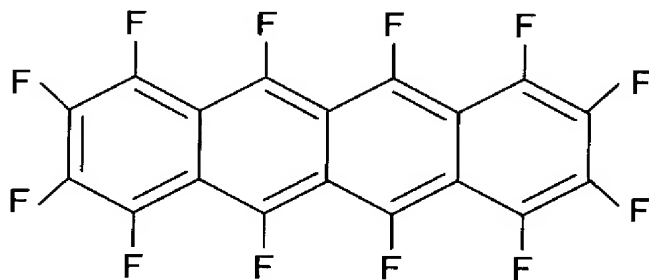
[0042] なお、フッ素化アセン化合物としてテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタを製造する際に、有機半導体層は、好ましくは、有機薄膜トランジスタの基板の温度を $30^\circ\text{C}$ 以上 $65^\circ\text{C}$ 以下に制御すると共にテトラデカフルオロペンタセンを基板上に真空蒸着させることによって形成される。ここで、テト

ラフルオロペンタセンを基板上に真空蒸着させることは、テトラフルオロペンタセンを基板の表面上に直接真空蒸着させて、基板の表面上に直接テトラフルオロペンタセンの薄膜を形成すること、及び基板の表面に別の層を形成した後、その基板に形成された別の層の表面上にテトラフルオロペンタセンを真空蒸着させて、基板に形成された別の層の表面上にテトラフルオロペンタセンの薄膜を形成することの両方を含む。このように、有機薄膜トランジスタの基板の温度を30℃以上65℃以下に制御すると共にテトラデカフルオロペンタセンを基板上に真空蒸着させて、テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を形成することによって、テトラデカフルオロペンタセンの複数の分子が、比較的均一に配向した有機半導体層を得ることができる。また、この場合には、テトラデカフルオロペンタセンの複数の分子における分子平面が互いに略平行であり、テトラデカフルオロペンタセンの分子の長軸方向が、有機薄膜トランジスタの基板の表面に対して略垂直な方向に向いている。従って、高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを製造することができる。

[0043] また、上記のフッ素化アセン化合物は、好ましくは、ドデカフルオロナフタセン(C<sub>18</sub>F<sub>12</sub>)である。すなわち、フッ素化アセン化合物は、式

[0044]

[化2]



で表される化合物であり、この化合物は、式C<sub>4n+2</sub>F<sub>2n+4</sub>で表される化合物においてn=4の化合物である。上記のフッ素化アセン化合物が、ドデカフルオロナフタセンであることにより、高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタをより確実に提供す

ることができる。

[0045] なお、フッ素化アセン化合物としてドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタを製造する際に、有機半導体層は、好ましくは、有機薄膜トランジスタの基板の温度を24℃以上60℃以下に制御すると共にドデカフルオロナフタセンを基板上に真空蒸着させることによって形成される。ここで、ドデカフルオロナフタセンを基板上に真空蒸着させることは、ドデカフルオロナフタセンを基板の表面上に直接真空蒸着させて、基板の表面上に直接ドデカフルオロナフタセンの薄膜を形成すること、及び基板の表面に別の層を形成した後、その基板に形成された別の層の表面上にドデカフルオロナフタセンを真空蒸着させて、基板に形成された別の層の表面上にドデカフルオロナフタセンの薄膜を形成することの両方を含む。このように、有機薄膜トランジスタの基板の温度を24℃以上60℃以下に制御すると共にドデカフルオロナフタセンを基板上に真空蒸着させて、ドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を形成することによって、ドデカフルオロナフタセンの複数の分子が、比較的均一に配向した有機半導体層を得ることができる。また、この場合には、ドデカフルオロナフタセンの複数の分子における分子平面が互いに略平行であり、ドデカフルオロナフタセンの分子の長軸方向が、有機薄膜トランジスタの基板の表面に対して略垂直な方向に向いている。従って、高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを製造することができる。

[0046] 次に、本発明による有機薄膜トランジスタの一つの態様及びその製造方法を図1と共に説明する。

[0047] 図1は、本発明における有機薄膜トランジスタの一つの態様を説明する断面図である。この有機薄膜トランジスタは、一般的な逆スタガー型構造と呼ばれる有機薄膜トランジスタである。本発明における有機薄膜トランジスタは、図1に示すように、基板11、ゲート電極12、ゲート絶縁膜13、ソース電極14、ドレイン電極15、及び有機半導体層16を有する。より詳しくは、基板11の表面上にゲート電極12及びゲート絶縁膜13が設けられ、ゲート電極12は、ゲート絶縁層13で覆われている。ゲート電極12と反対側のゲート絶縁膜13の表面上には、有機半導体層16が設けられ、ゲート絶縁膜13と反対側の有機半導体層16の表面上にはソース電極14及びドレイン電極15

が設けられている。ソース電極14及びドレイン電極15は、有機半導体層16の表面上で小さい間隔で対向している。有機半導体層16におけるこれらソース電極14及びドレイン電極15の間における空隙の広さによって、有機半導体のチャネル長及びチャネル幅が決定される。

[0048] また、図1に示す有機薄膜トランジスタにおいては、ソース電極14及びドレイン電極15の間に形成される有機半導体層16におけるチャネルを通じてキャリアが移動する。ここで、ゲート電極12に印加する電圧を調整することによって、有機半導体層16に形成されたチャネルを通じたキャリアの移動を制御することができる。本発明による有機薄膜トランジスタにおいては、有機半導体層が、フッ素化アセン化合物を含むので、有機半導体層を移動するキャリアは、電子であり、ゲート電極に正の電圧を印加することで、有機半導体層を移動する電子の流れ(電流)を制御する。すなわち、本発明による有機薄膜トランジスタは、n型の有機薄膜トランジスタである。

[0049] 図1に示す本発明による有機薄膜トランジスタの一般的な製造方法としては、基板11にゲート電極12、ゲート絶縁膜13、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層16、並びにソース電極14及びドレイン電極15の薄膜を、順次積層することで、有機薄膜トランジスタを得ることができる。

[0050] 基板11の材料としては、ガラス、石英、シリコン、金属及びセラミック等のような無機材料、並びにプラスチックのような有機材料を用いることができる。ここで、基板11の材料として、金属のような導電性物質を使用した場合には、基板11がゲート電極としての機能も果たすことができるので、ゲート電極12としての機能を有する基板11に別のゲート電極12の製作を省略することができる。本発明による有機薄膜トランジスタは、ゲート電極12、ゲート絶縁膜13、ソース電極14、ドレイン電極15、及びフッ素化アセン化合物を含む有機半導体層16からなるMIS (metal-insulator-semiconductor) 型薄膜トランジスタである。このようなMIS型薄膜トランジスタは、良好なn型の有機薄膜トランジスタの特性を示し、別の基板を必要としないので、低コストで容易に製造することができる。また、基板11の材料としてプラスチック基板を使用した場合には、プラスチック基板を含む有機薄膜トランジスタの全体が、柔軟性を有することができるため、本発明による有機薄膜トランジスタを、フレキシブルディスプレイの駆動回

路、クレジットカードなどのICカード、及び商品に貼り付けて使用するIDタグなどのような様々な有機薄膜デバイスに用いることができる。ただし、プラスチック基板に用いられるプラスチック材料は、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性及び低吸湿性に優れていることが必要である。このようなプラスチック材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、及びポリイミド等が挙げられる。

[0051] 次に、ゲート電極12の材料としては、金、白金、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、マグネシウム、及びカルシウム等の金属並びにそれら金属の合金、並びにポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、酸化スズインジウム(ITO)、酸化亜鉛、及び導電性ポリマーが挙げられる。ゲート電極12は、ゲート電極12の材料を用いて、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、RFスパッタ法、及び印刷法等の周知の成膜方法により形成される。

[0052] 次に、ゲート絶縁膜13の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、アモルファスシリコン、ポリイミド樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、及びポリメチルメタクリレート樹脂等の材料が挙げられる。ゲート絶縁膜13は、上記の材料から選択される一種類の材料を用いて、ゲート電極12と同様の周知の成膜方法により形成されるか、又は上記の材料から選択される二種類以上の材料を混合し、ゲート電極12と同様の周知の成膜方法により形成される。

[0053] 次に、有機半導体層(有機活性層)16は、上記のフッ素化アセン化合物を用いて、真空蒸着法などの周知の膜作製方法により形成される。

[0054] 最後に、ソース電極14及びドレイン電極15の材料としては、金、白金、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、マグネシウム、及びカルシウムなどの金属並びにそれら金属の合金、並びにポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、酸化スズインジウム、酸化亜鉛、及び導電性ポリマー等の材料が挙げられる。ソース電極14及びドレイン電極15は、ソース電極14及びドレイン電極15の材料を用いて、ゲート電極12と同様の周知の成膜方法により(好ましくは同時に)形成される。

[0055] さらに、基板11におけるゲート電極12と同じ側の面、基板11におけるゲート電極12と反対側の面、又はその両方に、透湿防止層(ガスバリア層)を設けることが好まし

い。このように、基板11に透湿防止層を設けることによって、有機半導体層に空気中の水分及び／又は酸素が進入することを防止することができる。その結果、有機半導体層の寿命が急激に減少することを防止することができる。このような透湿防止層用の材料としては、窒化ケイ素及び酸化ケイ素等のような無機物を用いることが好ましい。また、透湿防止層は、高周波スパッタリング法等の周知の方法により成膜される。

[0056] また、本発明による有機薄膜トランジスタにおいては、必要に応じて、基板11にハードコート層及びアンダーコート層のような保護層を設けてもよい。

[0057] 次に、本発明における有機薄膜トランジスタに用いられるフッ素化アセン化合物の合成方法を説明する。

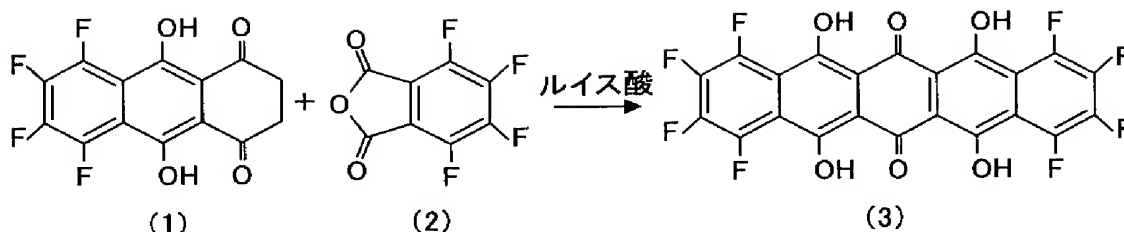
[0058] 式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ は2以上の整数であるフッ素化アセン化合物は、一般に、アセン化合物の水素原子の一部がフッ素原子で置換され、アセン化合物の水素原子の残りが酸素原子を含む官能基で置換された化合物から合成される。このため、必要に応じて、アセン化合物の骨格における所望の位置の炭素原子に酸素原子を含む官能基を導入する。ここで、酸素原子を含む官能基は、オキシ基(カルボニル基の酸素原子)、水酸基、及びアルコキシ基を含む。次に、アセン化合物の骨格における酸素原子を含む官能基を、フッ素化反応により、二つのフッ素原子で置換する。そして、二つのフッ素原子が結合したアセン化合物の骨格の炭素原子から、部分的な脱フッ素化反応により、二つのフッ素原子の一つを除去して、所望のフッ素化アセン化合物を得ることができる。

[0059] 次に、フッ素化アセン化合物の合成方法の例として、テトラデカフルオロペンタセン(ペルフルオロペンタセン)の合成法を、より詳細に説明する。

[0060] まず、スキーム1



[0061] [化3]

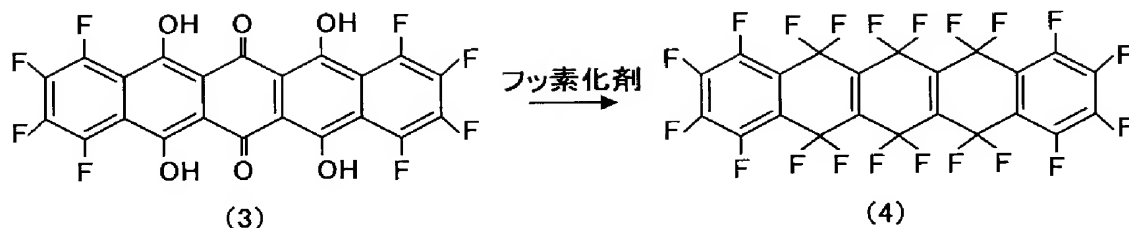


に示すように、化合物(1)を化合物(2)とルイス酸の存在下で反応させることにより、化合物(3)を得る。すなわち、5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロシアントラセン-1, 4-ジオン(1)を、4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン(2)と反応させ、1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3)を得る。なお、ルイス酸を塩化ナトリウムと組み合わせる用いてもよい。

[0062] スキーム1で用いるルイス酸は、特に制限されないが、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄(II)、塩化スズ(IV)、及び三フッ化ホウ素エーテル錯体などを使用することができるが、塩化アルミニウムが好ましい。ルイス酸の使用量は、原料に対して0.1当量以上5.0当量以下、好ましくは0.2当量以上5.0当量以下である。ルイス酸とともに塩化ナトリウムを使用する場合には、塩化ナトリウムの使用量は、原料に対して0.1当量以上10.0当量以下、好ましくは5.0当量以上7.0当量以下である。化合物(2)の使用量は、化合物(1)に対して1.0当量以上5.0当量以下、好ましくは1.1当量以上2.0当量以下である。反応温度は、0℃以上320℃以下、好ましくは200℃以上300℃以下である。反応時間は、好ましくは、1時間以上10時間以下である。反応終了後は、通常の後処理を実施し、精製を行うことによって、目的化合物(3)を得ることができる。

[0063] 次に、スキーム2

[0064] [化4]



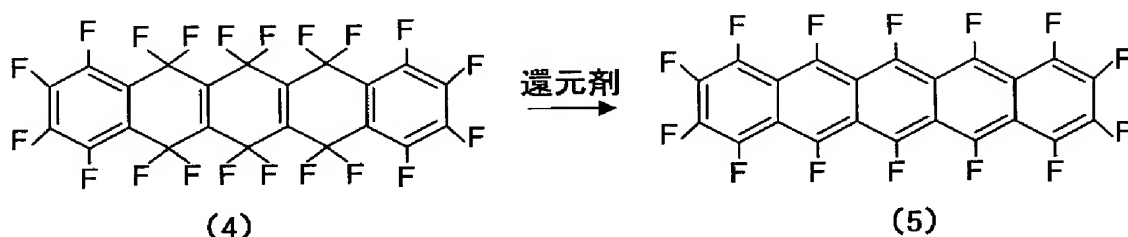
に示すように、化合物(3)をフッ素化剤と反応させてフッ素化し、化合物(4)を得る。すなわち、1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3)を、フッ素化剤と反応させ、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-アイコサフルオロ-5, 6, 7, 12, 13, 14-ヘキサヒドロペンタセン(4)を得る。

[0065] スキーム2で用いるフッ素化剤は、特に制限されず、各種のフッ化物を用いることができるが、好ましくは15族元素及び16族元素のフッ化物であり、より好ましくは四フッ化硫黄である。好ましい四フッ化硫黄の使用量は、原料に対して4.0倍モル量以上30.0倍モル量以下である。これらのフッ素化剤の一つを単独で用いてもよく、複数のフッ素化剤を組み合わせ用いてもよい。例えば、四フッ化硫黄及びフッ化水素の混合物を使用することができる。反応を加圧下で行う場合、フッ化水素は溶媒としても作用する。フッ素化工程においては、原料及びフッ素化剤のみを用いてもよく、その他の物質を反応系に共存させてもよい。反応系に共存する他の物質としては、溶媒や触媒として作用する物質を選択することができる。溶媒として作用する物質は、反応条件下で液体である物質であれば特に制限されず、フッ化水素、並びにジクロロメタン及びクロロホルムのような塩素系溶媒が挙げられる。フッ化水素を使用する場合には、フッ化水素の使用量は、好ましくは、原料1gに対して、1mL以上20mL以下である。フッ素化工程は、常圧で行ってもよいが、反応系を加熱する場合には、加圧下で加熱を行うことが好ましい。好ましくは、反応圧力は、0MPa以上20MPa以下の範囲にあり、反応温度は-40℃以上320℃以下の範囲にあり、反応時間は2時間以上150時間以下の範囲にある。フッ素化反応の終了後には、通常の後処理を行

い、続いて精製を行うことにより、目的化合物(4)を得ることができる。精製方法には従来公知の方法を用いることができ、溶媒抽出及び再結晶が含まれる。スキーム2では、クロロホルムのような有機溶媒で溶媒抽出を行い、さらに再結晶を行うことにより、目的化合物(4)を得ることができる。

[0066] 最後に、スキーム3

[0067] [化5]



に示すように、化合物(4)を還元剤と反応させて、化合物(5)を得る。すなわち、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-アイコサフルオロ-5, 6, 7, 12, 13, 14-ヘキサヒドロペンタセン(4)を還元剤と反応させて部分的に脱フッ素化し、テトラデカフルオロペンタセン(ペルフルオロペンタセン)(5)を得る。

[0068] 脱フッ素化工程で使用される還元剤は、特に制限されず、一般的な還元剤が使用される。還元剤の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムのような1族元素の単体、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのような2族元素の単体、スカンジウム、イットリウム、及びランタノイド元素のような3族元素の単体、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムのような4族元素の単体、バナジウム、ニオブ、及びタンタルのような5族元素の単体、クロム、モリブデン、及びタングステンのような6族元素の単体、マンガン及びレニウムののような7族元素の単体、鉄、ルテニウム、及びオスミウムののような8族元素の単体、コバルト、ロジウム、及びイリジウムののような9族元素の単体、ニッケル、パラジウム、及び白金のような10族元素の単体、銅、銀、及び金のような11族元素の単体、亜鉛、カドミウム、及び水銀のような12族元素の単体、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ガリウム、及びタリウムののような

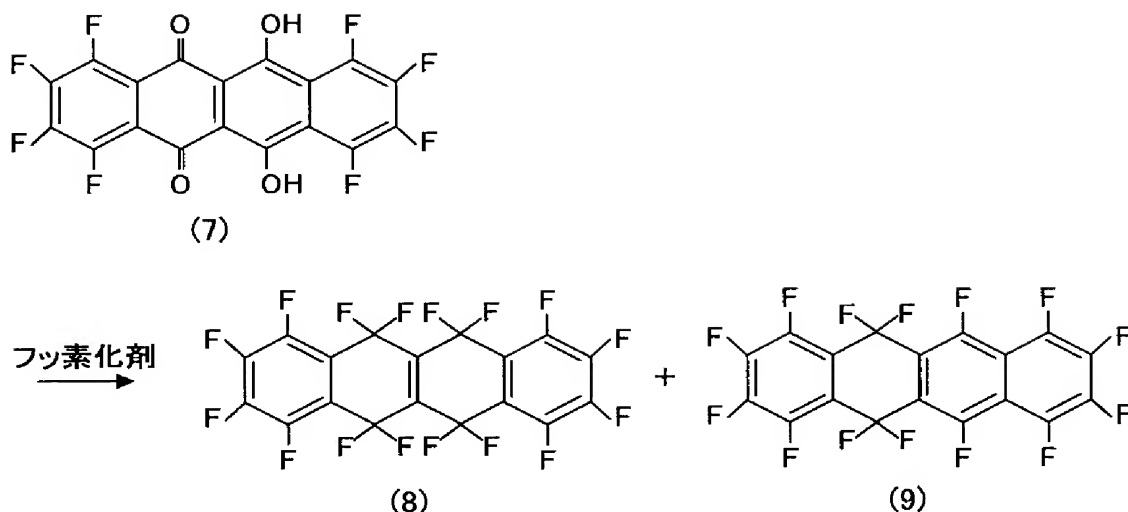
13族元素の単体、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、及び鉛のような14族元素の単体、リン、ヒ素、アンチモン、及びビスマスのような15族元素の単体、イオウ、セレン、及びテルルのような16族元素の単体、シュウ酸ナトリウム、活性炭、並びにヨウ化サマリウムなどが挙げられ、好ましくは、亜鉛、鉄、銅、ニッケル、及びパラジウムであり、より好ましくは亜鉛である。これらの還元剤の一つを単独で用いてもよく、複数の還元剤を組み合わせ用いてもよい。亜鉛を使用する場合には、亜鉛の使用量は、原料に対して6.0当量以上200当量以下であり、好ましくは50当量以上100当量以下である。脱フッ素化の反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、及びアルゴンのような不活性気体の雰囲気又は真空下で行うことが好ましい。反応温度は、0℃以上600℃以下であり、好ましくは200℃以上300℃以下である。反応時間は、好ましくは、2時間以上24時間以下である。脱フッ素化工程は、原料及び還元剤のみを用いて行ってもよく、他の物質を反応系に共存させてもよい。反応系に共存する他の物質としては、溶媒や触媒として作用する物質を選択することができる。例えば、有機溶媒中で原料をヨウ化サマリウム、亜鉛、ナトリウムベンゾフェノン、及びそれらの組み合わせと反応させてもよい。有機溶媒としては、N, N-ジエチルホルムアミド及びテトラヒドロフランなどが挙げられる。脱フッ素化の反応の終了後には、通常の後処理を行い、続いて精製を行うことにより、目的化合物(5)を得ることができる。精製方法には従来公知の方法を用いることができ、溶媒抽出、再結晶、及び昇華が含まれる。

[0069] 次に、フッ素化アセン化合物の合成方法の例として、ドデカフルオロナフタセンの合成法を、より詳細に説明する。

[0070] まず、スキーム4



[0074] [化7]



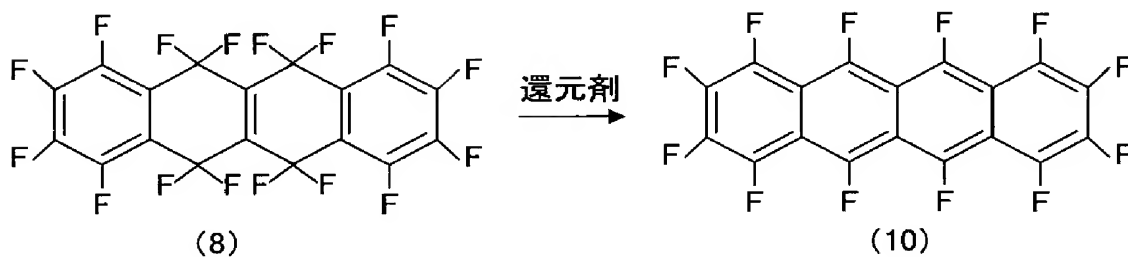
に示すように、化合物(7)をフッ素化剤と反応させてフッ素化し、化合物(8)及び(9)を得る。すなわち、1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7)を、フッ素化剤と反応させ、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)及び1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12-テトラデカフルオロ-5, 12-ジヒドロナフタセン(9)を得る。

[0075] スキーム5で用いるフッ素化剤は、特に制限されず、各種のフッ化物を用いることができるが、好ましくは15族元素及び16族元素のフッ化物であり、より好ましくは四フッ化硫黄である。好ましい四フッ化硫黄の使用量は、原料に対して4.0倍モル量以上30.0倍モル量以下であり、好ましくは、10倍モル量以上20倍モル量以下である。これらのフッ素化剤の一つを単独で用いてもよく、複数のフッ素化剤を組み合わせ用いてもよい。例えば、四フッ化硫黄及びフッ化水素の混合物を使用することができる。反応を加圧下で行う場合、フッ化水素は溶媒としても作用する。フッ素化工程においては、原料及びフッ素化剤のみを用いてもよく、その他の物質を反応系に共存させてもよい。反応系に共存する他の物質としては、溶媒や触媒として作用する物質を選択することができる。溶媒として作用する物質は、反応条件下で液体である物質で

あれば特に制限されず、フッ化水素、並びにジクロロメタン及びクロロホルムのような塩素系溶媒が挙げられる。フッ化水素を使用する場合には、フッ化水素の使用量は、好ましくは、原料1gに対して、1mL以上20mL以下である。フッ素化工程は、常圧で行ってもよいが、反応系を加熱する場合には、加圧下で加熱を行うことが好ましい。好ましくは、反応圧力は、0MPa以上20MPa以下の範囲にあり、反応温度は-40℃以上320℃以下の範囲にあり、反応時間は2時間以上150時間以下の範囲にある。フッ素化反応の終了後には、通常の後処理を行い、続いて精製を行うことにより、目的化合物(8)及び(9)を得ることができる。精製方法には従来公知の方法を用いることができ、溶媒抽出、再結晶及び昇華が含まれる。スキーム5では、真空下で昇華を行うことによって、目的化合物(8)及び(9)を得ることができる。

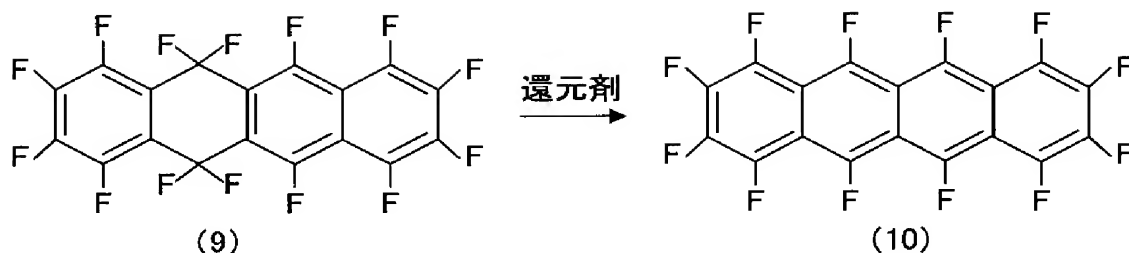
[0076] 最後に、スキーム6

[0077] [化8]



及びスキーム7

[0078] [化9]



に示すように、化合物(8)及び／又は(9)を還元剤と反応させて、化合物(10)を得る。すなわち、スキーム6に示すように、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)を還元剤と反応させて部分的に脱フッ素化し、ドデカフルオロナフタセン(10)を得る。また、スキーム7に示すように、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12-テトラデカフルオロ-5, 12-ジヒドロナフタセン(9)を還元剤と反応させて部分的に脱フッ素化しても、ドデカフルオロナフタセン(10)を得る。

[0079] なお、脱フッ素化工程を行う場合において、原料の化合物(8)及び(9)は、精製物を用いてもよく、未精製の混台物を用いてもよい。具体的には、化合物(6)及び四フッ化硫黄の反応によって得られた反応混合物(1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)及び1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12-テトラデカフルオロ-5, 12-ジヒドロナフタセン(9))を溶媒抽出した後、抽出物をそのまま脱フッ素化工程に用いることができる。

[0080] 脱フッ素化工程で使用される還元剤は、特に制限されず、一般的な還元剤が使用される。還元剤の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムのような1族元素の単体、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのような2族元素の単体、スカンジウム、イットリウム、及びランタノイド元素のような3族元素の単体、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムのような4族元素の単体、バナジウム、ニオブ、及びタンタルのような5族元素の単体、クロム、モリブデン、及び



タングステンのような6族元素の単体、マンガン及びレニウムのような7族元素の単体、鉄、ルテニウム、及びオスミウムのような8族元素の単体、コバルト、ロジウム、及びイリジウムのような9族元素の単体、ニッケル、パラジウム、及び白金のような10族元素の単体、銅、銀、及び金のような11族元素の単体、亜鉛、カドミウム、及び水銀のような12族元素の単体、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ガリウム、及びタリウムのような13族元素の単体、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、及び鉛のような14族元素の単体、リン、ヒ素、アンチモン、及びビスマスのような15族元素の単体、イオウ、セレン、及びテルルのような16族元素の単体、シュウ酸ナトリウム、活性炭、並びにヨウ化サマリウムなどが挙げられ、好ましくは、亜鉛、鉄、銅、ニッケル、及びパラジウムであり、より好ましくは亜鉛である。これらの還元剤の一つを単独で用いてもよく、複数の還元剤を組み合わせ用いてもよい。亜鉛を使用する場合には、亜鉛の使用量は、原料に対して6.0当量以上200当量以下であり、好ましくは50当量以上100当量以下である。脱フッ素化の反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、及びアルゴンのような不活性気体の雰囲気又は真空下で行うことが好ましい。反応温度は、0℃以上600℃以下であり、好ましくは200℃以上300℃以下である。反応時間は、好ましくは、2時間以上24時間以下である。脱フッ素化工程は、原料及び還元剤のみを用いて行ってもよく、他の物質を反応系に共存させてもよい。反応系に共存する他の物質としては、溶媒や触媒として作用する物質を選択することができる。例えば、有機溶媒中で原料をヨウ化サマリウム、亜鉛、ナトリウムベンゾフェノン、及びそれらの組み合わせと反応させてもよい。有機溶媒としては、N, N-ジエチルホルムアミド及びテトラヒドロフランなどが挙げられる。脱フッ素化の反応の終了後には、通常の後処理を行い、続いて精製を行うことにより、目的化合物(10)を得ることができる。精製方法には従来公知の方法を用いることができ、溶媒抽出、再結晶、及び昇華が含まれる。

[0081] 次に、本発明による有機薄膜デバイスについて説明する。本発明による有機薄膜デバイスは、本発明による有機薄膜トランジスタ、すなわち、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタを含む。従って、本発明によれば、高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスを提供することができる。

[0082] 本発明による有機薄膜デバイスは、好ましくは、n型薄膜トランジスタを構成する本発明による有機薄膜トランジスタとp型薄膜トランジスタとを有する。すなわち、本発明による有機薄膜デバイスは、n型薄膜トランジスタ及びp型薄膜トランジスタを有し、n型薄膜トランジスタは、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有する。この場合には、高い電子移動度を有するn型の有機薄膜トランジスタ、及びp型薄膜トランジスタを含む様々な有機薄膜デバイスを提供することができる。例えば、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有するn型薄膜トランジスタとp型薄膜トランジスタとを互いに接続させて、様々な論理素子及びスイッチング素子を形成することができる。このような論理素子としては、例えば、一つのn型薄膜トランジスタと一つのp型薄膜トランジスタとを直列に接続したインバータ回路、直列した二つのn型薄膜トランジスタと並列した二つのp型薄膜トランジスタとで構成されるNAND回路、並びに並列した二つのn型薄膜トランジスタと直列した二つのp型薄膜トランジスタとで構成されるNOR回路のような公知の論理素子が挙げられる。また、スイッチング素子としては、一つのn型薄膜トランジスタと一つのp型薄膜トランジスタとを直列に接続したインバータ回路などのような公知のスイッチング素子が挙げられる。

[0083] また、本発明による有機薄膜デバイスに含まれるp型薄膜トランジスタは、好ましくは、ペンタセンを含む有機半導体層を有する。この場合には、有機薄膜デバイスは、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有するn型薄膜トランジスタとペンタセンを含む有機半導体層を有するp型薄膜トランジスタを有するので、高い電子移動度を有するn型有機薄膜トランジスタと高い正孔移動度を有するp型薄膜トランジスタを用いて、高性能な有機薄膜デバイスを提供することができる。すなわち、フッ素化アセン化合物を含む有機半導体層を有するn型薄膜トランジスタとペンタセンを含む有機半導体層を有するp型薄膜トランジスタとを互いに接続させて、上述したように、様々な高性能の論理素子及びスイッチング素子を形成することができる。

## 実施例 1

[0084] {1}テトラデカフルオロペンタセンの合成

まず、テトラデカフルオロペンタセンを以下の手順で合成した。

[0085] {1-1}最初に、5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロキシ-2, 3-ジヒドロアン

トラセン-1, 4-ジオン(1)及び4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン(2)から1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3)を合成した。

- [0086] 200mLのSUS製オートクレーブに、5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロキシ-2, 3-ジヒドロアントラセン-1, 4-ジオン(1) (9.84g, 31.3mmol)、4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン(2) (5.75g, 26.1mmol)、塩化アルミニウム(1.53g, 11.5mmol)及び塩化ナトリウム(10.0g, 171mmol)を加え、280℃で1時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却し、反応混合物を希塩酸中に入れて、100℃で1時間攪拌した。その後、混合物をろ過し、残留物を、メタノール、ジクロロメタン、トルエン及びエーテルで順次洗浄した。得られた固体を真空乾燥させ、1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3)を11.5g得た(収率85%)。

- [0087] 融点: 300℃(分解)

質量分析(MS  $m/z$ ): 516( $M^+$ , 100)、258(29)

元素分析

$C_{22}H_4F_8O_6$  に対する計算値: C, 51.18、H, 0.78

実測値: C, 51.40、H, 1.07

{1-2}次に、得られた1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3)から1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-アイコサフルオロ-5, 6, 7, 12, 13, 14-ヘキサヒドロペンタセン(4)を合成した。

- [0088] 500mLのSUS製オートクレーブに、得られた1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11-オクタフルオロ-5, 7, 12, 14-テトラヒドロキシペンタセン-6, 13-ジオン(3) (5g, 9.68mmol)を仕込み、容器を-78℃まで冷却し、フッ化水素(100g)を加え、引き続き四フッ化硫黄(25g, 231mmol)を加えた。その後、反応容器を密封した状態で、混合物を150℃まで加熱した。このとき、反応容器内の圧力は、4.0MPa(ゲージ圧)に達した。96時間反応をさせた後、反応容器を徐々に室温まで冷却し、低沸点化合物を除害装置へゆつくりと放棄した。内部圧力が常圧に達した時点で、窒素を容器に

導入し、残存しているフッ化水素を全て取り除いた。その後反応生成物(6.6g)を、600mLの熱クロロホルムで抽出し、ろ過後、溶液を濃縮して化合物(4)の粗生成物を4.8g得た。これをクロロホルム中で再結晶させることで、純粋な化合物(4)を2.5g(3.87mmol、収率40%)得た。

[0089] 融点:267~269°C

$^{19}\text{F}$  NMR(188MHz, 溶媒: $\text{CDCl}_3$ , 標準物質: $\text{C}_6\text{F}_6$ )

$\delta$  70.91–70.73(m, 8F)、61.64–64.46(m, 4F)、25.86–25.66(m, 4F)、16.70(d,  $J=12.8\text{Hz}$ , 4F)

質量分析(MS  $m/z$ ):644( $\text{M}^+$ , 100)、625( $\text{M}^+-\text{F}$ , 32)、575( $\text{M}^+-\text{CF}_3$ , 7.2)

元素分析

$\text{C}_{22}\text{F}_{20}$  に対する計算値:C, 41.02

実測値:C, 40.96

{1–3}最後に、得られた1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14–アイコサフルオロ–5, 6, 7, 12, 13, 14–ヘキサヒドロペンタセン(4)からテトラデカフルオロペンタセン(5)を合成した。

[0090] 得られた1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14–アイコサフルオロ–5, 6, 7, 12, 13, 14–ヘキサヒドロペンタセン(4)(1.23g, 1.91mmol)及び亜鉛(10.8g, 165mmol)の混合物を、ガラスチューブ(長さ100mm, 外径26mm)に仕込み、真空下で封管し、230°Cで30分、引き続いて280°Cで3時間加熱した。反応混合物を20%塩酸中で8時間攪拌させた。得られた懸濁液をろ過し、残留固体を希塩酸、水、メタノールで順次洗浄し、濃青色固体を得た。得られた固体を280°C、真空下で昇華することによって、テトラデカフルオロペンタセン(5)を663mg(1.25mmol、収率65%)得た。

[0091] 質量分析(MS  $m/z$ ):530( $\text{M}^+$ , 100)、499( $\text{M}^+-\text{CF}$ , 25)、265(51)

元素分析

$\text{C}_{22}\text{F}_{14}$  に対する計算値:C, 49.84

実測値:C, 49.56

なお、上記テトラデカフルオロペンタセンの合成において、融点の測定には、  
[0092] [化10]

## B ü c h i 社

のB-540型を使用した。NMRには、Varian社のGemini200 NMR Spectrometerを使用した。質量分析には、島津製作所のGCMS-QP5050Aを使用した。元素分析には、ヤナコ分析工業株式会社のCHNコーダーMT-6型を使用した。

[0093] {2}テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTの製造  
有機TFTの基板として、表面に膜厚200nmの熱酸化シリコンを形成したシリコンウェハを用いた。ここで、上記のシリコンウェハには、低抵抗のシリコンウェハを用い、基板におけるシリコンの層を有機TFTのゲート電極としても機能させた。基板をアセトン及びイソプロピルアルコール等の有機溶媒で洗浄した後、基板をさらに紫外線-オゾン洗浄器を使用して洗浄した。また、必要に応じてオクタデシルトリクロロシラン(OTS)を用いて基板の表面処理を行った。

[0094] 次に、基板における酸化シリコン膜をゲート絶縁膜として用い、その酸化シリコン膜上に{1}で合成したテトラデカフルオロペンタセンを用いた真空蒸着法により、テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を形成した。ここで、テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を以下の条件下で形成した。真空蒸着法に用いた装置チェンバ内の真空度は、 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下であった。基板の温度は、室温(24℃)以上80℃以下の範囲であった。昇華により精製したテトラデカフルオロペンタセンをカーボン製のルツボに入れ、ルツボ周囲に巻かれたタンタル線フィラメントによりテトラデカフルオロペンタセンを加熱した。有機半導体層の蒸着速度は、0.3オングストローム/秒以上0.5オングストローム/秒以下であり、膜厚は、約35nmであった。

[0095] 最後に、金属マスクを用いて膜厚50nmの金の層を真空蒸着法で上記有機半導体層上に成膜して、ソース電極及びドレイン電極を形成した。ここで、ソース電極及びド

レイン電極を形成することによって得られた有機TFTのチャネル幅及びチャネル長は、それぞれ、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下及び $1000\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0096] このようにして、図1に示すようなテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTを製造することができた。

[0097] {3}テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTに関する測定

{2}で製造したテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層に対してX線結晶解析を行なった。テトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層のX線回折パターンを図2に示す。ここで、図2の横軸は、基板に対して水平な方向の角度を $0^\circ$ としたときのX線の回折角度 $2\theta$ （ここで、 $\theta$ は、基板に対するX線の入射角である）を示し、縦軸は、回折X線の強度を示す。なお、X線回折パターンの測定に使用したX線は、波長 $5.14\text{ }\text{\AA}$ のCu-K $\alpha$ 線であった。図2における3つの回折パターンは、それぞれ、テトラデカフルオロペンタセンを真空蒸着する際の基板の温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、及び $70^\circ\text{C}$ に対応する。X線回折パターンの第一次ピークは、回折角度 $5.6^\circ$ に得られ、第二次ピークは、 $11.3^\circ$ に得られ、第三次ピークは、 $17.0^\circ$ に得られた。これらの回折角度は、 $15.8$ オングストロームの分子間間隔に対応しているため、テトラデカフルオロペンタセンの分子の長軸方向が、基板の表面に対して垂直方向に向いていることを確認することができた。このようなテトラデカフルオロペンタセンの分子配向は、分子の $\pi$ 電子軌道が、基板の表面に平行な方向において互いに重なり合うため、好ましい。これにより、有機半導体層に誘起されたキャリアが、基板の表面に平行な方向へ比較的容易に移動することができるものと推測される。また、テトラデカフルオロペンタセンの分子における $\pi$ 電子軌道が互いに重なり合う方向は、図1に示す有機TFTにおけるソース電極からドレイン電極へ向かうキャリアの移動方向と一致することから、分子の長軸方向が、基板の表面に対して垂直方向に向いているテトラデカフルオロペンタセンの薄膜は、有機TFTの有機半導体層として好適であることを理解することができる。また、基板の温度を約 $30^\circ\text{C}$ 以上約 $65^\circ\text{C}$ 以下に制御して製造したテトラデカフルオロペンタセンの薄膜においては、X線回折パターンのピーク強度が比較的強くピーク半値幅が比較的狭いため、テトラデカフルオロペンタセンの分子

の間隔が比較的均一であることを理解することができる。

- [0098] 次に、{2}で製造したテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTの電気特性を図3に示す。ここで、図3の横軸は、ドレイン電圧(V)を示し、縦軸は、ドレイン電流(A)を示す。ドレイン電圧に対するドレイン電流の変化は、ゲート電圧 $V_g$  (V)に依存する。各々のゲート電圧において、ドレイン電圧に対するドレイン電流の変化曲線は、低いドレイン電圧における線形領域(電圧比例領域)及び高いドレイン電圧における飽和領域を有する。また、ゲート電極に印加する正のゲート電圧を増加させると、正のドレイン電流も増加することから、{2}で製造したテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTは、n型の有機TFTであることを確認することができた。さらに、有機TFTのキャリアの電界効果移動度 $\mu$ は、有機TFTの電気的特性の飽和領域におけるドレイン電流 $I_d$ を表す式

$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \dots (A)$$

を用いて算出することができる。ここで、L及びWは、それぞれ、有機TFTのゲート長及びゲート幅であり、 $C_i$ は、ゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量であり、 $V_g$ は、ゲート電圧であり、 $V_t$ は、ゲート電圧のしきい値電圧である。式(A)を用いて、{2}で製造したテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTのキャリアの電界効果移動度を計算した結果、基板の温度50℃で製造したテトラデカフルオロペンタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTにおけるキャリアの電界効果移動度は、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

## 実施例 2

- [0099] {1}ドデカフルオロナフタセンの合成

まず、ドデカフルオロナフタセンを以下の手順で合成した。

- [0100] {1-1}最初に、1, 2, 3, 4-テトラフルオロ-5, 8-ジメトキシナフタレン(6)及び4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン(2)から1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-テトラヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7)を合成した。

- [0101] 200mLのオートクレーブに、1, 2, 3, 4-テトラフルオロ-5, 8-ジメトキシナフタレン(6) (4.77g、18.3mmol)、4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジ

オン(2) (4.77g, 21.7mmol)、塩化アルミニウム(23.1g, 173mmol)及び塩化ナトリウム(3.56g, 60.9mmol)を加え、200℃で1時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却し、反応混合物を希塩酸中に入れて、100℃で1時間攪拌した。その後、混合物をろ過し、残留物を、水、メタノール、及びエーテルで順次洗浄した。得られた固体をジクロロメタンで再結晶させ、1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7)を6.3g得た(収率79%)。

[0102] 融点:300℃(分解)

質重分析(MS  $m/z$ ):434( $M^+$ , 100)

元素分析

$C_{18}H_2F_8O_4$  に対する計算値:C, 49.79、H, 0.49

実測値:C, 49.81、H, 0.57

{1-2-1}{1-1}に引き続き、得られた1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7)から1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)を合成した。

[0103] 200mLのSUS製オートクレーブに、得られた1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7) (1g, 2.3mmol)を仕込み、容器を-78℃まで冷却し、フッ化水素(56g)を加え、引き続き四フッ化硫黄(6.9g, 64mmol)を導入した。その後、反応容器を密封した状態で、150℃まで加熱した。このとき、反応容器内の圧力は、3.2MPa(ゲージ圧)に達した。24時間反応をさせた後、反応容器を徐々に室温まで冷却し、低沸点化合物を除害装置へゆっくりと放棄した。内部圧力が常圧に達した時点で、窒素を容器に導入し、残存しているフッ化水素を全て取り除き、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)及び高沸点生成物の混合物を1.2g((8):高沸点生成物=70:30(質量分析結果))を得た。その後、反応生成物を昇華により精製することで、純粋な(8)を0.425g(0.82mmol, 収率36%)得た。

[0104] 融点:179-183℃



$^{19}\text{F}$  NMR (188MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , 標準物質:  $\text{C}_6\text{F}_6$ )

$\delta$  71.90–71.78 (m, 8F)、25.64–25.44 (m, 4F)、16.30 (d,  $J=12.4\text{ Hz}$ , 4F)

質量分析 (MS  $m/z$ ): 520 ( $\text{M}^+$ , 93)、501 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 40)、451 ( $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ , 100)、432 (29)、413 (47.2)、401 (43)、382 (80)

元素分析

$\text{C}_{18}\text{F}_{16}$  に対する計算値: C, 41.56

実測値: C, 41.22

{1-2-2}{1-1}に引き続き、得られた1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7)から1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)及び1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(9)を合成した。

[0105] 200mLのSUS製オートクレーブに、得られた1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタフルオロ-6, 11-ジヒドロキシナフタセン-5, 12-ジオン(7) (1g, 2.3mmol)を仕込み、容器を $-78^\circ\text{C}$ まで冷却し、フッ化化水素(56g)を加え、引き続き四フッ化硫黄(5.4g, 50mmol)を導入した。その後、反応容器を密封した状態で、 $150^\circ\text{C}$ まで加熱した。このとき、反応容器内の圧力は3.4MPa(ゲージ圧)に達した。4時間反応をさせた後、反応容器を徐々に室温まで冷却し、低沸点化合物を除害装置にへゆつくりと放棄した。内部圧力が常圧に達した時点で、窒素を容器に導入し、残存しているフッ化水素を全て取り除き、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)、1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12-テトラデカフルオロ-5, 12-ジヒドロナフタセン(9)及び高沸点生成物の混合物1.1g((8):(9):高沸点生成物=47:47:6(質量分析結果))を得た。

[0106] (9)に関する質量分析 (MS  $m/z$ ): 482 ( $\text{M}^+$ , 100)

{1-3}{1-2-1}に引き続き、得られた1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8)からドデ

カフルオロナフタセン(10)を合成した。

[0107] 得られた1, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11, 12, 12-ヘキサデカフルオロ-5, 6, 11, 12-テトラヒドロナフタセン(8) (426mg, 0.82mmol) 及び亜鉛(4.3g, 66mmol)の混合物を、ガラスチューブ(長さ:100mm、外径:26mm)に仕込み、真空下で封管し、230℃で30分、引き続いて280℃で3時間加熱した。反応混合物を210℃、真空下で昇華することによって、ドデカフルオロナフタセン(10)を197mg(54%)得た。

[0108] 融点:318℃

$^{19}\text{F}$  NMR(188MHz, 溶媒: $\text{CDCl}_3$ , 標準物質: $\text{C}_6\text{F}_6$ )

$\delta$  43.30–43.03(m, 4F)、17.82–17.55(m, 4F)、9.53–9.36(m, 4F)

質量分析(MS  $m/z$ ):444( $\text{M}^+$ , 100)、413( $\text{M}^+ - \text{CF}$ , 23)、375(14)、222(32)

元素分析

$\text{C}_{18}\text{F}_{12}$ :に対する計算値C, 48.67

実測値;C, 48.54

なお、上記ドデカフルオロナフタセンの合成において、融点の測定には、BOchi社のB-540型を使用した。NMRには、Varian社のGemini200 NMR Spectrometerを使用した。質量分析には、島津製作所のGCMS-QP5050Aを使用した。元素分析には、ヤナコ分析工業株式会社のCHNコーダーMT-6型を使用した。

[0109] {2}ドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTの製造

有機TFTの基板として、表面に膜厚200nmの熱酸化シリコンを形成したシリコンウェハを用いた。ここで、上記のシリコンウェハには、低抵抗のシリコンウェハを用い、基板におけるシリコンの層を有機TFTのゲート電極としても機能させた。基板をアセトン及びイソプロピルアルコール等の有機溶媒で洗浄した後、基板をさらに紫外線-オゾン洗浄器を使用して洗浄した。また、必要に応じてオクタデシルトリクロロシラン(OTS)を用いて基板の表面処理を行った。

[0110] 次に、基板における酸化シリコン膜をゲート絶縁膜として用い、その酸化シリコン膜上に{1}で合成したドデカフルオロナフタセンを用いた真空蒸着法により、ドデカフル

オロナフタセンからなる有機半導体層を形成した。ここで、ドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を以下の条件下で形成した。真空蒸着法に用いた装置チェンバ内の真空度は、 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下であった。基板の温度は、室温(24℃)以上80℃以下の範囲であった。昇華により精製したドデカフルオロナフタセンをカーボン製のルツボに入れ、ルツボ周囲に巻かれたタンタル線フィラメントによりドデカフルオロナフタセンを加熱した。有機半導体層の蒸着速度は、0.3オングストローム/秒以上0.5オングストローム/秒以下であり、膜厚は、約35nmであった。

[0111] 最後に、金属マスクを用いて膜厚50nmの金の層を真空蒸着法で上記有機半導体層上に成膜して、ソース電極及びドレイン電極を形成した。ここで、ソース電極及びドレイン電極を形成することによって得られた有機TFTのチャネル幅及びチャネル長は、それぞれ、50  $\mu$ m以上200  $\mu$ m以下及び1000  $\mu$ mであった。

[0112] このようにして、図1に示すようなドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTを製造することができた。

[0113] {3}ドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTに関する測定

{2}で製造したドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層に対してX線結晶解析を行なった。X線回折パターンの測定に使用したX線は、波長5.14 ÅのCu-K $\alpha$ 線であった。ドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層に対して得られたX線の回折パターンとして、13オングストロームの分子間間隔に対応する第一次、第二次、及び第三次ピークが測定された。13オングストロームの分子間間隔に対応するX線の回折パターンから、ドデカフルオロナフタセンの分子の長軸方向が、基板の表面に対して垂直方向に向いていることを確認することができた。このようなドデカフルオロナフタセンの分子配向は、分子の $\pi$ 電子軌道が、基板の表面に平行な方向において互いに重なり合うため、好ましい。これにより、有機半導体層に誘起されたキャリアが、基板の表面に平行な方向へ比較的容易に移動することができるものと推測される。また、ドデカフルオロナフタセンの分子における $\pi$ 電子軌道が互いに重なり合う方向は、図1に示す有機TFTにおけるソース電極からドレイン電極へ向かうキャリアの移動方向と一致することから、分子の長軸方向が、基板の表面に対して垂直方向

に向いているドデカフルオロナフタセンの薄膜は、有機TFTの有機半導体層として好適であることを理解することができる。また、基板の温度を約24℃以上約60℃以下に制御して製造したドデカフルオロナフタセンの薄膜においては、X線回折パターンのピーク強度が比較的強くピーク半値幅が比較的狭いため、ドデカフルオロナフタセンの分子の間隔が比較的均一であることを理解することができる。

- [0114] 次に、{2}で製造したドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTの電気特性を測定した。その結果、あるゲート電圧において、ドレイン電圧に対するドレイン電流の変化曲線は、良好であり、低いドレイン電圧における線形領域（電圧比例領域）及び高いドレイン電圧における飽和領域を有していた。また、ゲート電極に印加する正のゲート電圧を増加させると、正のドレイン電流も増加することから、{2}で製造したドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTは、n型の有機TFTであることを確認することができた。さらに、有機TFTの電気的特性の飽和領域におけるドレイン電流 $I_d$ を表す上式(A)を用いて{2}で製造したドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTのキャリアの電界効果移動度 $\mu$ を計算した結果、基板の温度40℃で製造したドデカフルオロナフタセンからなる有機半導体層を有する有機TFTにおけるキャリアの電界効果移動度は、 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

- [0115] 以上、本発明の実施の形態及び実施例を具体的に説明してきたが、本発明は、これらの実施の形態及び実施例に限定されるものではなく、これら本発明の実施の形態及び実施例を、本発明の主旨及び範囲を逸脱することなく、変更又は変形することができる。

#### 産業上の利用可能性

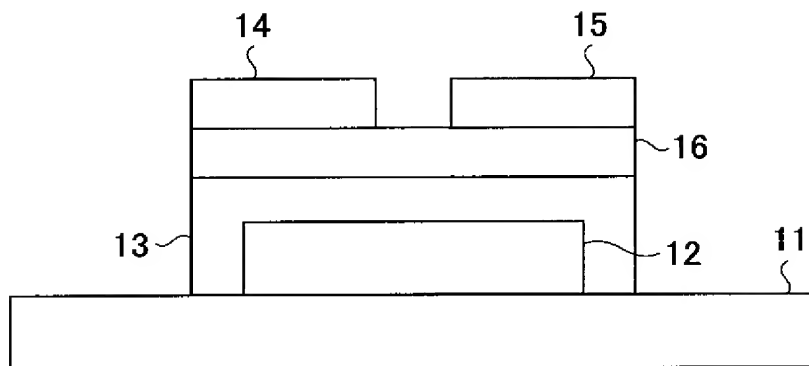
- [0116] 本発明は、より高いキャリア移動度を有する有機薄膜トランジスタ、及び前記有機薄膜トランジスタの製造方法、並びに前記有機薄膜トランジスタを含む有機薄膜デバイスに適用することができる。

## 請求の範囲

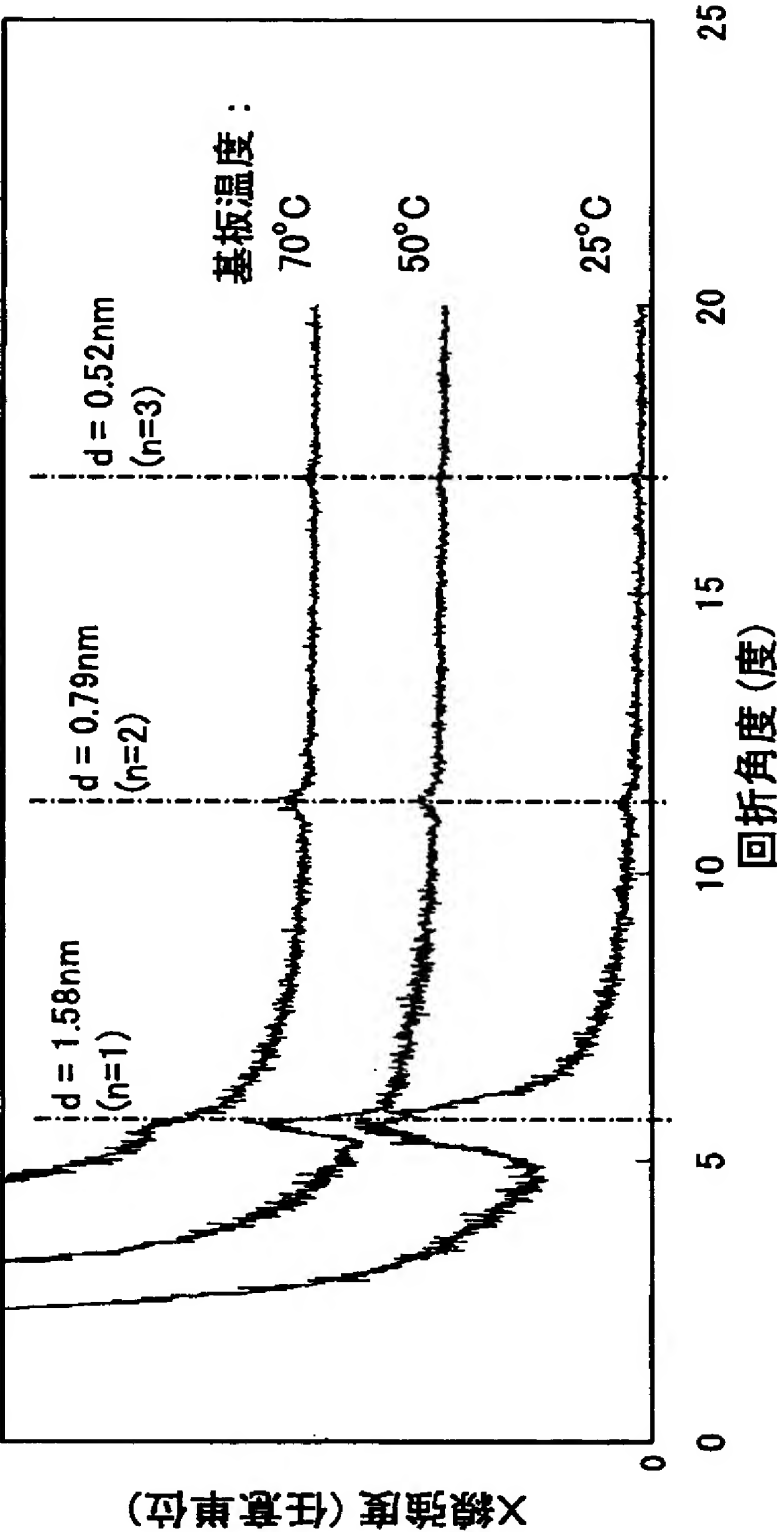
- [1] 有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。
- [2] ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、ゲート絶縁膜、及び有機半導体層からなる有機薄膜トランジスタであって、  
前記有機半導体層は、式 $C_{4n+2}F_{2n+4}$ で表され、 $n$ が2以上の整数であるフッ素化アセン化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。
- [3] 前記フッ素化アセン化合物の複数の分子は、前記分子の分子軸が互いに略平行であると共に前記分子の分子平面の法線方向が前記有機半導体層を流れる電流の方向と略一致するように配向されていることを特徴とする請求項1又は2記載の有機薄膜トランジスタ。
- [4] 前記フッ素化アセン化合物は、テトラデカフルオロペンタセンであることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ。
- [5] 前記フッ素化アセン化合物は、ドデカフルオロナフタセンであることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ。
- [6] 基板及び有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、  
前記有機半導体層は、前記基板の温度を30℃以上65℃以下に制御すると共にテトラデカフルオロペンタセンを前記基板上に真空蒸着させることによって形成されることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。
- [7] 基板及び有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、  
前記有機半導体層は、前記基板の温度を24℃以上60℃以下に制御すると共にドデカフルオロナフタセンを前記基板上に真空蒸着させることによって形成されることを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。
- [8] 請求項1乃至5いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタを含むことを特徴とする有機薄膜デバイス。
- [9]  $n$ 型薄膜トランジスタを構成する前記有機薄膜トランジスタと $p$ 型薄膜トランジスタとを有することを特徴とする請求項8記載の有機薄膜デバイス。

- [10] 前記p型薄膜トランジスタは、ペンタセンを含む有機半導体層を有することを特徴とする請求項9記載の有機薄膜デバイス。

[図1]

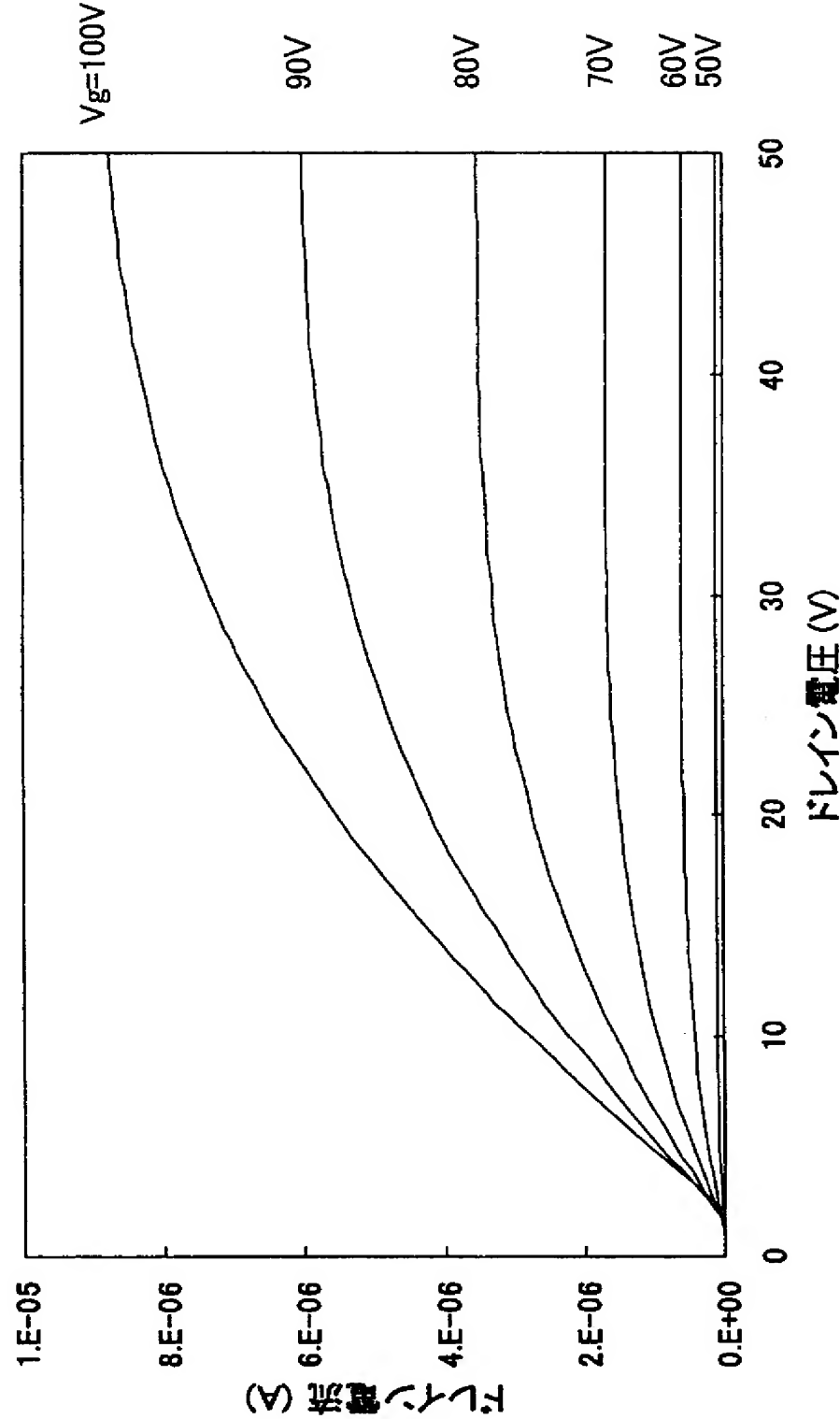


[図2]





[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002495

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L51/00, 21/336, 21/363, 29/786

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L51/00, 21/336, 29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Y. SAKAMOTO et al., Proc. 2003 MRS Fall Meeting, K10.52	1-5, 8-10 6-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 May, 2005 (13.05.05)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L51/00, 21/336, 21/363, 29/786

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L51/00, 21/336, 29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Y. Sakamoto et al., Proc. 2003 MRS Fall Meeting, K10.52	1-5, 8-10 6-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮崎 関子

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

4 L

9277